

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 02-279502
(43)Date of publication of application : 15.11.1990

(51)Int.Cl. C01B 3/22
B01J 25/02
C01B 3/32
C07C 1/20
C07C 9/04
// C07B 61/00

(21)Application number : 01-100306 (71)Applicant : MITSUBISHI HEAVY IND LTD
(22)Date of filing : 21.04.1989 (72)Inventor : MORIGA TAKUYA
IMAI TETSUYA

(54) METHOD FOR REFORMING METHANOL

(57)Abstract:

PURPOSE: To increase the rate of heat transfer of a reactor and to increase the reaction rate by treating the Ni-contg. metal and Raney alloy deposited successively on a reaction tube made of a metal or an alloy with an aq. alkaline soln. to convert the reaction tube to a catalyst and using the reactor contg. the reaction tube for reforming.

CONSTITUTION: An Ni-contg. metal is thermally sprayed on the reaction tube material consisting of a metal or an alloy to coat the material, then Raney alloy is deposited thereon by thermal spraying, the deposit is treated with an aq. alkaline soln. to elute the alkali-soluble metal from the Raney alloy, and the reaction tube is converted to a catalyst. Methanol or a mixture of methanol and water is supplied and brought into contact with the surface of the catalytic reaction tube, and an H₂-contg. gas is produced.

LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's
decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's
decision of rejection]

[Date of extinction of right]

⑫ 公開特許公報(A) 平2-279502

⑤Int.Cl.³ 識別記号 庁内整理番号 ⑬公開 平成2年(1990)11月15日
 C 01 B 3/22 A 8518-4G
 B 01 J 25/02 M 8017-4G
 C 01 B 3/32 A 8518-4G
 C 07 C 1/20 7537-4H
 9/04 7537-4H
 // C 07 B 61/00 3 0 0
 審査請求 未請求 請求項の数 1 (全3頁)

⑭発明の名称 メタノールの改質方法

⑮特 願 平1-100306

⑯出 願 平1(1989)4月21日

⑰発明者 森 賀 卓 也 広島県広島市西区観音新町4丁目6番22号 三菱重工業株式会社広島研究所内

⑱発明者 今 井 哲 也 広島県広島市西区観音新町4丁目6番22号 三菱重工業株式会社広島研究所内

⑲出 願 人 三菱重工業株式会社 東京都千代田区丸の内2丁目5番1号

⑳代 理 人 弁理士 内 田 明 外2名

明 細 書

1. 発明の名称

メタノールの改質方法

2. 特許請求の範囲

メタノール又はメタノールと水の混合物から水素含有ガスを製造する方法において、金属又は合金よりなる反応管材料にニッケル含有金属を溶射被覆した後、ラネー合金を溶射被覆によつて溶着させ、これをアルカリ水溶液で処理して前記ラネー合金からアルカリ可溶性金属を溶出させて反応管を触媒化し、該触媒化した反応管表面に接するようにメタノール又はメタノールと水の混合物を供給することを特徴とするメタノールの改質方法。

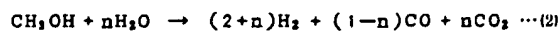
3. 発明の詳細な説明

〔産業上の利用分野〕

本発明はメタノールの改質方法に関し、特にメタノール又はメタノールと水の混合物を水素含有ガスに改質する方法に関する。

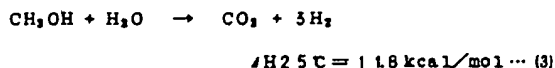
〔従来の技術〕

燃料の多様化が指向されて原油以外の化石燃料から合成され得るメタノールが注目されている。またメタノールはナフサよりはるかに低温で水素含有ガスに分解されるのでメタノール分解反応、水蒸気改質反応の熱源として廃熱の利用が可能であるという優位性をもっている。メタノール分解反応は次の(1)、(2)式のとおりである。



$$\text{ここで } 0 < n < 1$$

メタノール水蒸気改質反応は、次の(3)式のとおりである。



従来のメタノールを改質する触媒としては、アルミナなどの担体に白金などの白金族元素又は銅、ニッケル、クロム、亜鉛などの卑金属元素及びその酸化物などを担持した触媒が提案さ

れている。又上述した金属担持法による触媒とは別に沈殿法による調製法があり、この方法で調製される触媒の代表例としては、亜鉛、クロムさらには銅を含有してなるメタノールの改質触媒がある。

〔発明が解決しようとする課題〕

従来、エンジン、ガスタービンなどの排ガスの燃熱を熱源として利用し、メタノール又はメタノールと水の混合物を原料として分解又は水蒸気改質反応を行なわせる場合、排ガス温度は周知のごとく200℃から700℃程度まで変化するため、幅広い温度範囲にわたって内燃機関に搭載できる程度の少量の触媒で改質でき、かつ例えば上記の700℃程度の高温下におかれていても改質性能を劣化しない改質方法並びに安定した触媒が必要である。

従来のメタノールを改質する触媒は先に述べた金属担持法や沈殿法によつて調製される触媒が提案されているが、これらの触媒は低温活性に乏しく、熱的劣化を起こしやすいなど現在の

ところ多くの問題点を残している。

また、反応器としては、シエル・アンド・チューブ型の熱交換器型式となっており、チューブ内に触媒を充填し、原料のメタノール蒸気又はメタノールと水の混合蒸気は触媒との接触反応により水素含有ガスに改質される。この改質反応は大きな吸熱反応であり、必要反応熱はシエル側の熱媒から供給されるが、伝熱速度があまり大きくないため、触媒層内の温度が反応熱により低くなり、反応速度を大きくすることが難しいという問題がある。

〔課題を解決するための手段〕

そこで、本発明者らは反応器の伝熱速度を大きくすることを目的としてメタノール改質反応器として触媒を担持させた伝熱管（反応管）を用いることにより、伝熱機能及び触媒機能の双方を同時に合わせもたせることを見出し、本発明に到達した。

即ち、本発明はメタノール又はメタノールと水の混合物から水素含有ガスを製造する方法に

おいて、金属又は合金よりなる反応管材料にニッケル含有金属を溶射被覆した後、ラネー合金を溶射被覆によつて溶着させ、これをアルカリ水溶液で処理して前記ラネー合金からアルカリ可溶性金属を溶出させて反応管を触媒化し、該触媒化した反応管表面に接するようにメタノール又はメタノールと水の混合物を供給するメタノールの改質方法である。

以下、本発明について詳細に説明する。

本発明でいう水素含有ガスとは、水素を50%以上、一酸化炭素を35%以下、二酸化炭素を25%以下含有するガスである。

また本発明でいう反応管の素地金属材料としては鉄、銅、アルミニウム、亜鉛、コバルト、ニッケルまたはそれらの合金を用いることができ、最初これらの表面にニッケル含有金属を溶射被覆によつて溶着させる。ここでいうニッケル含有金属とはニッケルを50 wt%以上含有し、その他アルミニウム、銅、亜鉛、クロムを含有する金属などである。

次に、これら溶着したニッケル含有金属の表面にラネー合金を溶射被覆によつて溶着させる。ここでいうラネー合金とはアルカリ可溶性金属を50 wt%以上、銅を30～50 wt%含有し、その他ニッケル、亜鉛、クロムを含有する合金である。

また、本発明でいうアルカリ水溶液とは水酸化ナトリウム、水酸化カリウム、炭酸ナトリウムのいずれかを1%以上40%以下含有する水溶液である。

本発明のメタノール改質方法における好ましい反応条件は次の通りである。

反応温度：200～700℃、特に好ましくは300～600℃

反応圧力：0～30 kg/cm² O₂、特に好ましくは0～15 kg/cm² O₂

メタノール1モルに対する水の供給モル比：10

以下、特に好ましくは3以下

以下実施例により、本発明を具体的に説明する。

〔触媒製造例1〕

15mm×60mm×2tのSUS304板を十分洗浄した後、プラズマ溶射機に、ニッケルアルミナイド(ニッケル80wt%、残部アルミニウム)の合金粉末を粉末供給管に供給して、上記SUS304板上にプラズマ溶射を行つた後、銅3.5wt%、クロム3.2wt%、残部アルミニウムのラネー合金粉末を同様にプラズマ溶射機によつてプラズマ溶射を行つた。この後、80℃、2.6%の水酸化ナトリウムを用いてアルミニウムを溶出し、水洗の後乾燥させ、触媒化反応管1を調製した。

〔触媒製造例2〕

ラネー合金粉末として銅30wt%、亜鉛20wt%、残部アルミニウムとなるような合金粉末を使用した以外は前記製造例1と同様にして、触媒化反応管2を調製した。

〔実施例〕

前記触媒化反応管1、2を第1表に示す条件で、触媒活性評価を行つた。その結果を第2表

〔実施例2〕

予め十分に洗浄した外径10.5mm、長さ100mm、外表面積33cm²のSUS304管の管外壁に前記触媒製造例1と同様にして、ラネー合金を担持させアルカリを用いてアルミニウムを溶出させた。以上の方法でラネー合金を管外壁に担持したSUS管を反応管として反応管の内側を熱媒で加熱することにより昇温し、熱媒温度を450℃に一定にした後、反応管内に400℃のメタノール蒸気を8g/Hの流量で供給した結果、メタノール転化率は96%であつた。一万、同じ触媒外表面積になるように従来のペレット型触媒を二重管の外側に充填し、内側は熱媒を通すような反応管として同じように反応させた結果、メタノール転化率は85%以下であつた。つまり本発明による反応管は伝熱速度が大きいため、メタノール転化率が大きいことがわかつた。

〔発明の効果〕

以上の実施例から明らかなように、本発明の

に示す。第2表から明らかなように、水素と一酸化炭素がほぼ理論量得られ、選択性がよいことがわかつた。

第1表

触媒化反応管 外表面積	60 [cm ²]	
反 応 圧 力	5 [kg/cm ² -0]	
反 応 温 度	350~550 [℃]	
反応器供給原料	触媒化 反応管1	メタノール 10 [cc/H]
	触媒化 反応管2	メタノール 10 [cc/H] 水 10 [cc/H]

第2表

触 媒 化 反 応 管		1		2	
反 応 温 度 [℃]		450	550	350	450
メタノール転化率 (%)		86	96	84	97
改質 ^① ガス組成 [mol%]	H ₂	66	64	74	73
	CO	32	31	3	5
	CH ₄	1	3	0	1
	CO ₂	1	2	23	21

①改質ガス組成はH₂O、CH₃OHを除外した組成である。

金属または合金よりなる反応管材料にニッケル含有金属を溶射被覆した後、ラネー合金を溶射被覆によつて溶着させ、これをアルカリ水溶液で処理して前記ラネー合金からアルカリ可溶性金属を溶出させた触媒化した反応管は伝熱機能及び触媒機能の双方を同時に兼ね備えたメタノール改質反応を行わせることができる。

代理人 内 田 明
代理人 萩 原 亮 一
代理人 安 西 篤 夫